



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 529 498 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **92114144.6**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 227/16, C07C 229/58, //C09B15/00**

㉒ Anmeldetag: **19.08.92**

③① Priorität: **22.08.91 DE 4127736**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.03.93 Patentblatt 93/09**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

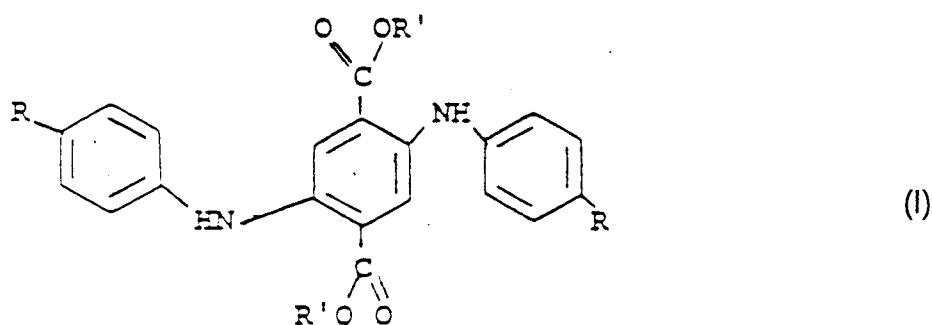
⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

⑦② Erfinder: **Ritter, Eberhard, Dr.**

**Nordring 74**  
**W-6082 Mörfelden-Walldorf(DE)**  
 Erfinder: **Schäfer, Hans**  
**Am Reihsteig 15**  
**W-6232 Bad Soden am Taunus(DE)**  
 Erfinder: **Vollheim, Thomas, Dr.**  
**Langen-Bergheimer-Strasse 16**  
**W-6450 Hanau 1(DE)**  
 Erfinder: **Schottler, Martin, Dr.**  
**Kapellenstrasse 33**  
**W-6200 Wiesbaden(DE)**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure und ihrer Dialkylester in hoher Reinheit.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkylestern der Formel (I)



in welcher R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R' eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten, durch Dehydrierung (Oxidation) des entsprechenden 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredialkylesters mit Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung oder Suspension des 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredialkylesters in aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Rührkessel mit Sauerstoff überlagert, dieses Reaktionsgemisch im Kreislauf über eine Sprühvorrichtung fördert, so daß das versprühte Reaktionsgemisch über dem im Rührkessel vorliegenden Reaktionsgemisch verteilt wird, wobei das versprühte Reaktionsgemisch mit dem Kreisgas gemischt wird.

Das Verfahren hat den Vorteil einer kurzen Reaktionszeit, verbunden mit günstigen Raum-Zeit-Ausbeuten und apparativer Einfachheit.

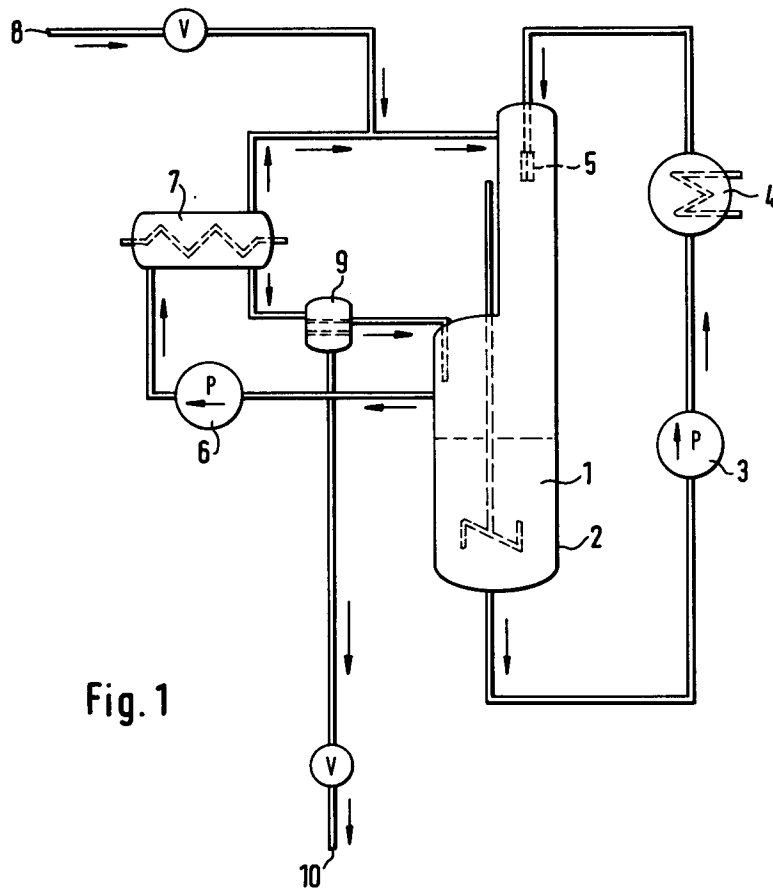
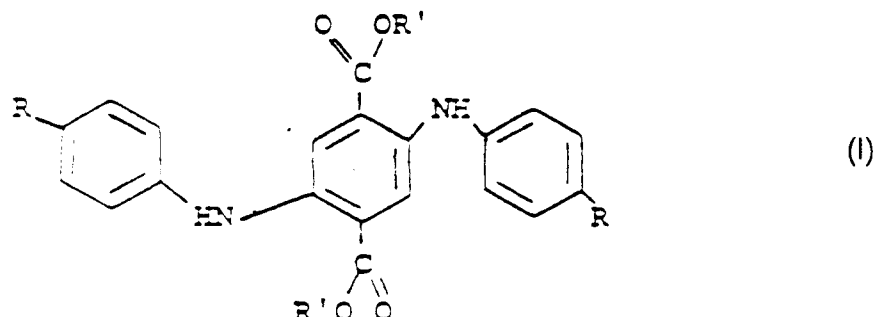


Fig. 1

2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäuren sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Chinacridonpigmenten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein technologisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure und ihrer Dialkylester der allgemeinen Formel (I)



in welcher R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R' ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten.

Es ist bekannt, 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure und deren Dialkylester nach einem Mehrstufenverfahren herzustellen, indem man nach Art einer Dieckmann- bzw. doppelten Claisen-Kondensation Bernsteinsäure-dialkylester zum 2,5-Dihydroxy-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1,4)-dialkylester cyclisiert (Fortschr. chem. Forschung, Bd. 1(1950)685-724), anschließend diesen in den 2,5-Di-phenylamino-dihydro-(3,6)-terephthalsäure-dialkylester durch eine Kondensationsreaktion mit einem primären Phenylamin (beispielsweise Anilin oder Toluidin) in Xylol oder Ethylbenzol oder in Gemischen daraus in Gegenwart einer aliphatischen Säure (beispielsweise Essigsäure) überführt, diesen dehydriert (oxidiert) zum 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkylester, anschließend diesen Ester alkalisch verseift (z. B. in alkoholischer Natronlauge) und durch Behandeln des angefallenen 2,5-di-(phenylamino)-terephthalsäuren Dinatriumsalzes mit Säure die 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure freisetzt.

Bei der Beschreibung der Herstellung der Di-(phenylamino)-terephthalsäure nach dem vorstehend beschriebenen Weg aus Bernsteinsäureester werden in der Literatur (JP 49-108 036; US-PS 35 55 087 und US-PS 4 981 997 (EP 0 363 756)), eine Reihe von Verfahrensparametern beschrieben, wie beispielsweise Lösemittel; die Zwischenisolierung einzelner oder aller Synthesestufenprodukte (wie (1) Succinylbernsteinsäure-dialkylester; (2) 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäure-dialkylester; (3) 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkylester; (4) 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure); die Art der angewandten Katalysatoren, gegebenenfalls mit Zusatzstoffen für die vorstehend genannten Zwischenstufen (1), (2) und (3); zeitliche Abfolge von Oxidation und Verseifung (Verseifung gleichzeitig mit Oxidation oder anschließend); Dehydrierungs-(Oxidations)mittel (wie beispielsweise Nitrobenzol und dessen Derivate, Chinone, Sauerstoff, Jod); Aufarbeitung der eingesetzten Hilfsstoffe (wie beispielsweise Lösemittel, Phenylamin (Anilin, p-Toluidin), Katalysatoren, Zusatzstoffe).

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkylestern der allgemeinen Formel (I) (siehe Patentanspruch 1), in welcher R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R' eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten, durch Dehydrierung (Oxidation) des entsprechenden 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredialkylester mit Sauerstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Lösung oder Suspension des 2,5-Di(phenylamino)-dihydro-(3,6)-terephthalsäuredialkylesters in aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Rührkessel mit Sauerstoff überlagert, dieses Reaktionsgemisch im Kreislauf über eine Sprühhvorrichtung fördert, so daß das versprühte Reaktionsgemisch über dem im Rührkessel vorliegenden Reaktionsgemisch verteilt wird, wobei das versprühte Reaktionsgemisch mit dem Kreisgas gemischt wird.

Das Ausgangsprodukt 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredialkylester kann nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Auch die Weiterverarbeitung des Produkts zum Dinatrium-Salz und gegebenenfalls zur entsprechenden Säure kann vorteilhaft entsprechend dieser Anmeldung erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure und ihrer Dialkylester der allgemeinen Formel (I) (s. Patentanspruch 2), in welcher R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R' ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten, durch (1) Umsetzung von Bernsteinsäure-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-ester nach Art einer Dieckmann-Kondensation mit Natrium-alkoholat in Xylol zum Dinatrium-Salz des 2,5-Dihydroxy-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1,4)-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)esters, (2) Umsetzung des so erhaltenen Kondensations-

produkts nach Zersetzen des Dinatrium-Salzes mit Säure mit einem Phenylamin der allgemeinen Formel (II) (s. Patentanspruch 2), in welcher R die vorstehend genannte Bedeutung hat, in Gegenwart einer organischen Säure in aromatischen Kohlenwasserstoffen zum 2,5 Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäure-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-ester, (3) Dehydrierung (Oxidation) des so erhaltenen Cyclohexadien-1,4-derivats mit Sauerstoff zum entsprechenden 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-ester, (4) Verseifung des so erhaltenen Dialkylesters in methanolischer Natronlauge zum entsprechenden 2,5-di-(phenylamino)-terephthalsäuren Dinatrium-Salz und (5) Freisetzung der 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure aus dem genannten Dinatriumsalz mit Säure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oxidation in Stufe (3) so durchführt, daß man das als Lösung oder Suspension vorliegende Reaktionsgemisch der Stufe (2) in einem Rührkessel mit Sauerstoff überlagert, dieses Reaktionsgemisch im Kreislauf über eine Sprühvorrichtung fördert, so daß das versprühte Reaktionsgemisch über dem im Rührkessel vorliegenden Reaktionsgemisch verteilt wird, wobei das versprühte Reaktionsgemisch mit dem Kreisgas gemischt wird.

Der Sauerstoff kann allein oder im Gemisch mit inerten Gasen, z.B. in Form von Luft verwendet werden. Als aromatische Lösungsmittel eignen sich insbesondere die verschiedenen Xylol-Isomere und ganz allgemein solche in denen der Sauerstoff ähnlich gut löslich ist wie in Xylol. Diese Lösungsmittel sollten im allgemeinen mit Wasser ein Azeotrop bilden, wobei das azeotrope Gemisch bei unter etwa 120 °C sieden sollte. Geeignet sind somit beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, Diisopropylnaphthalin und Trialkylbenzole. Besonders bevorzugt ist Xylol allein oder technische Xylolgemische.

Für die Umsetzung mit dem Phenylamin der Formel (II) in Stufe (2) kann beispielsweise Propionsäure oder Hexafluorpropansulfonsäure als Säurekatalysator verwendet werden.

Bei dem Kreisgas handelt es sich im allgemeinen um ein Gemisch aus einerseits dem sich über dem vorgelegten Reaktionsgemisch im dynamischen Gleichgewicht einstellenden Gasgemisch mit dem andererseits gegebenenfalls mit Inertgasen gemischten Sauerstoff, mit dem das Reaktionsgemisch überlagert wird, und der nach Bedarf nachdosiert wird.

Die Zeit, in der das Reaktionsgemisch einmal umgepumpt wird beträgt im allgemeinen 0,5 bis 10 min, insbesondere 1 bis 6 min.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 90 bis 110 °C, insbesondere von 95 bis 100 °C, durchgeführt. Bei höheren Drucken als Atmosphärendruck können auch höhere Temperaturen angewendet werden.

Bei der Sprühvorrichtung handelt es sich im allgemeinen um eine Vorrichtung, die Öffnungen in Form von beispielsweise Löchern, Schlitzten oder Kanälen enthält, durch die die zu verteilende Flüssigkeit gedrückt wird. Dabei kann es sich insbesondere um Lochbleche oder um eine oder mehrere Düsen enthaltende Vorrichtung, wie Vollkegel-, Ring- oder Ejektordüsen enthaltende Vorrichtung, handeln. Ejektordüsen sind selbstansaugende Düsen, deren Vorteil darin besteht, daß die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit des Kreisgases durch den Saugeffekt der Düse erzeugt wird, so daß es ohne zusätzlichen Gasverdichter gefördert werden kann. Bei anderen Düsen kann die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit durch einen Verdichter, beispielsweise eine Pumpe, der das Kreisgas fördert, bewirkt werden.

Das Reaktorvolumen und die Menge des vorgelegten Reaktionsgemisches, die Geschwindigkeit, mit der das Reaktionsgemisch umgepumpt wird und die Art, Anzahl und Dimension der Strahldüsen der Sprühvorrichtung werden zweckmäßig so gewählt, daß die spezifische Phasengrenzfläche 200 bis 7000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, vorzugsweise 300 bis 6000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 400 bis 5000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bezogen auf das Reaktorvolumen, beträgt. Die Phasengrenzfläche läßt sich insbesondere durch die Größe und Anzahldichte der versprühten Tropfen beeinflussen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die relativ kurze Reaktionszeit verbunden mit günstigen Raum-Zeit-Ausbeuten und apparativer Einfachheit. Dies beruht unter anderem darauf, daß durch das Versprühen des Reaktionsgemisches im Kreisgas ein höherer Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der Reaktionslösung gewährleistet ist, so daß der Einsatz zusätzlicher Katalysatoren entfallen kann, was einen besonderen Vorteil darstellt. Es können aber auch Katalysatoren aus V<sub>4</sub>A-Stahl und/oder einem Übergangsmetall des Periodischen Systems der Elemente und/oder aus einem seltenen Erdmetall mit variablen Oxidationsstufen oder dessen Verbindungen eingesetzt werden.

Die Beschleunigung der Reaktion erfolgt außer durch die Schaffung einer großen Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig auch durch die Verringerung der Diffusions-Grenzschichtdicke an den Feststoffteilchen der suspendierten Ausgangsverbindung, durch die beim Sprühvorgang auftretenden Scherkräfte. So werden die Stofftransportwiderstände verringert und die Stoffaustauschfläche vergrößert.

Da die Reaktionszeit auch vom Sauerstoffpartialdruck des Kreisgases abhängig ist, läßt sie sich auf diese Weise steuern, so daß optimale Taktzeiten eingehalten werden können. Sie läßt sich in weiten Grenzen einstellen. Im allgemeinen werden Reaktionszeiten von 3 bis 16 h eingehalten.

Der Sauerstoffpartialdruck kann auch über eine Änderung des Gesamtdrucks der Gasphase im Reaktor gesteuert werden. Der Gesamtdruck liegt dabei im allgemeinen zwischen 1 und 10 bar, insbesondere bei Atmosphärendruck.

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit ist insbesondere deshalb von Vorteil, weil dadurch optimale Taktzeiten für die jeweilige Weiterverarbeitung beim Übergang von Stufe (2) nach (3) und weiter nach Stufe (4) erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der Figuren 1 und 2 beispielhaft erläutert:

Figur 1

Die Reaktionsmischung 1 wird in einem Rührgefäß 2 vorgelegt und durch den Bodenablaß entnommen und von der Pumpe 3 durch den Wärmetauscher 4 zur Düse 5 gefördert, und dort versprüht. Die Sprühdüse ist in einem auf den Reaktor aufgesetzten, turmartigen Aufbau montiert. Die versprühte Flüssigkeit läuft zurück in das Rührgefäß 2. Das Kreisgas wird aus dem Gasraum über der Reaktionsmischung durch eine Pumpe 6 entnommen und über den Kondensor 7 zurück in den Reaktor 2 gefördert, wobei zur Ergänzung des verbrauchten Sauerstoffs eine Nachdosierung 8 von Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas angebracht ist. Das im Kondensor 7 kondensierte Dampfgemisch wird in einen Phasenscheider 9 geleitet, von wo aus die leichte Phase in den Reaktor 2 zurückfließt, und die schwere (Wasser-) Phase aus der Apparatur ausgeschleust wird.

Figur 2

Der Kreislauf für das Reaktionsgemisch ist gleich aufgebaut wie in Figur 1. Die Düse 5 befindet sich jedoch innerhalb des als Vorlage dienenden Kessels 2 und ist selbstansaugend, so daß im Gaskreislauf die Förderpumpe für das Gas entfällt.

Ansonsten ist auch der Gaskreislauf gleich aufgebaut, und enthält eine Nachdosier-Einrichtung 8 für Sauerstoff und eine Ausschleusung 10 des in der Reaktion gebildeten Wassers.

## Beispiele

1. In einem als Vorlage dienenden Rührkessel mit 5 l Volumen wurde eine Suspension des 2,5-Diphenylamino-dihydro(3,6)-terephthalsäure-dimethylesters in Xylol vorgelegt. Sie enthielt 736 g des Dihydroesters, 360 g Propionsäure, 72 g Anilin und 1850 g Xylol. Propionsäure und Anilin stammten aus den vorhergehenden Reaktionsschritten. Die Suspension wurde über einen Wärmetauscher gepumpt und über eine Vollkegeldüse mit einem Sprühwinkel von 15° in einem zylindrischen Rohr versprüht. Die versprühte Flüssigkeit wurde wieder in die Vorlage zurückgeleitet. Die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit umgepumpt wurde, betrug 180 l/h, der Durchmesser der Düsenbohrung betrug 1,6 mm. Die Phasengrenzfläche, bezogen auf das Reaktorvolumen, betrug 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Nach Erreichen einer Temperatur von 97° C wurde das Kreisgas eingeschaltet. Der Gasstrom betrug 100 l/h. Zur Oxidation wurde Luft verwendet, die zur Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers über einen Kühler geführt wurde. Das Kondensat (Wasser/Xylol) wurde in einem Phasenscheider getrennt, das Wasser ausgeschleust und das Xylol in den Reaktor zurückgeführt. Die Reaktion war nach 4,5 h beendet, die Ausbeute an Produkt betrug 99 % (HPLC-Analyse als Flächen-Prozente).

2. Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde von einer Suspension von 2,5-Di-(p-toluidino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredimethylester ausgegangen. Die Suspension enthielt 812 g des Dihydroesters, 360 g Propionsäure, 43 g p-Toluidin und 1850 g Xylol. Die Reaktion war nach 6,5 h beendet, die Ausbeute an Produkt betrug 99 %.

3. Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch statt Luft eine Stickstoff/Sauerstoff-Mischung mit 40 Vol% Sauerstoff benutzt wurde. Die Reaktion war nach 3,5 h beendet, die Ausbeute an Produkt betrug 97%.

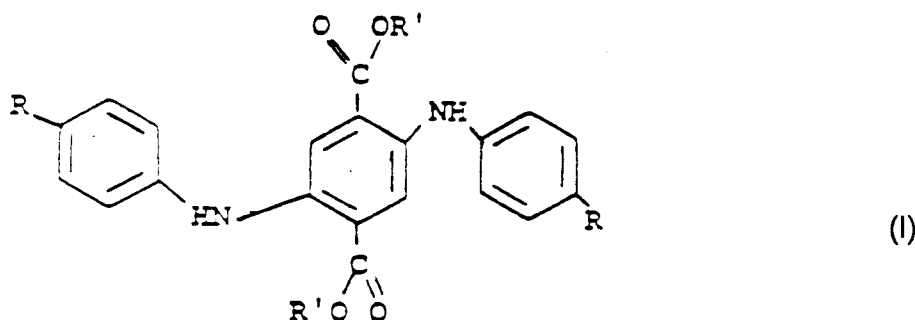
4. In einem als Vorlage dienenden Rührkessel mit 370 l Volumen wurde eine Suspension des 2,5-Di-(p-toluidino)-dihydro(3,6)-terephthalsäure-dimethylesters in Xylol vorgelegt. Sie enthielt 65 kg des Dihydroesters, 26 kg Propionsäure, 6,5 kg p-Toluidin und 250 kg Xylol. Propionsäure und p-Toluidin stammten aus den vorhergehenden Reaktionsschritten.

Die Suspension wurde über einen Wärmetauscher gepumpt und über eine Vollkegeldüse mit einem Sprühwinkel von 15° in einem zylindrischen Rohr versprüht. Die versprühte Flüssigkeit wurde wieder in die Vorlage zurückgeleitet. Die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit umgepumpt wurde, betrug 8000 l/h, der Durchmesser der Düsenbohrung 12 mm. Die Phasengrenzfläche, bezogen auf das Reaktorvolumen, betrug 2800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Nach Erreichen einer Temperatur von 97° C wurde der Gasstrom eingeschaltet. Der Gasstrom betrug 15000 l/h. Zur Oxidation wurde ein Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch mit 8 Vol% Sauerstoff verwendet. Die Reaktion war nach 13 h beendet, die Ausbeute an Produkt betrug 99 % (HPLC-Analyse als Flächen-Prozente).

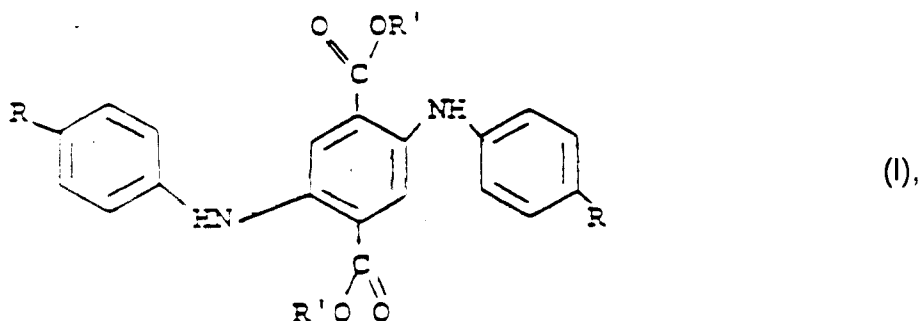
# **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkylestern der Formel (I)

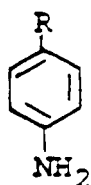


in welcher R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R' eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten, durch Dehydrierung (Oxidation) des entsprechenden 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredialkylesters mit Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung oder Suspension des 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäuredialkylesters in aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Rührkessel mit Sauerstoff überlagert, dieses Reaktionsgemisch im Kreislauf über eine Sprühvorrichtung fördert, so daß das versprühte Reaktionsgemisch über dem im Rührkessel vorliegenden Reaktionsgemisch verteilt wird, wobei das versprühte Reaktionsgemisch mit dem Kreisgas gemischt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure und ihrer Dialkylester der allgemeinen Formel (I),



in welcher R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R' ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten, durch (1) Umsetzung von Bernsteinsäure-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-ester nach Art einer Dieckmann-Kondensation mit Natrium-alkoholat in Xylol zum Dinatrium-Salz des 2,5-Dihydroxycyclohexadien-dicarbonsäure-(1,4)-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-esters, (2) Umsetzung des so erhaltenen Kondensationsprodukts nach Zersetzen des Dinatrium-Salzes mit Säure mit einem Phenylamin der allgemeinen Formel (II)



(II),

in welcher R die vorstehend genannte Bedeutung hat, in Gegenwart einer organischen Säure in aromatischen Kohlenwasserstoffen zum 2,5-Di-(phenylamino)-dihydro(3,6)-terephthalsäure-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-ester, (3) Dehydrierung (Oxidation) des so erhaltenen Cyclohexadien-1,4-derivats mit Sauerstoff

zum entsprechenden 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-ester, (4) Verseifung des so erhaltenen Dialkylesters in methanolischer Natronlauge zum entsprechenden 2,5-di-(phenylamino)-terephthalsäuren Dinatrium-Salz und (5) Freisetzung der 2,5-Di-(phenylamino)-terephthalsäure aus dem genannten Dinatriumsalz mit Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation in Stufe (3) so durchführt, daß man das als Lösung oder Suspension vorliegende Reaktionsgemisch der Stufe (2) in einem Rührkessel mit Sauerstoff überlagert, dieses Reaktionsgemisch im Kreislauf über eine Sprühvorrichtung fördert, so daß das versprühte Reaktionsgemisch über dem im Rührkessel vorliegenden Reaktionsgemisch verteilt wird, wobei das versprühte Reaktionsgemisch mit dem Kreisgas gemischt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff in Form von Luft eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeit, in der das Reaktionsgemisch einmal umgepumpt wird, 0,5 bis 10 min, vorzugsweise 1 bis 6 min, beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühvorrichtung eine oder mehrere Düsen enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse eine Vollkegel-, Ring- oder Ejektordüse ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse selbstansaugend ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 90 bis 110 °C, besonders bevorzugt von 95 bis 100 °C, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Phasengrenzfläche 200 bis 7000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, vorzugsweise 300 bis 6000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 400 bis 5000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bezogen auf das Reaktorvolumen, beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtdruck der Gasphase im Reaktor zwischen 1 und 10 bar, bevorzugt bei Atmosphärendruck, liegt.

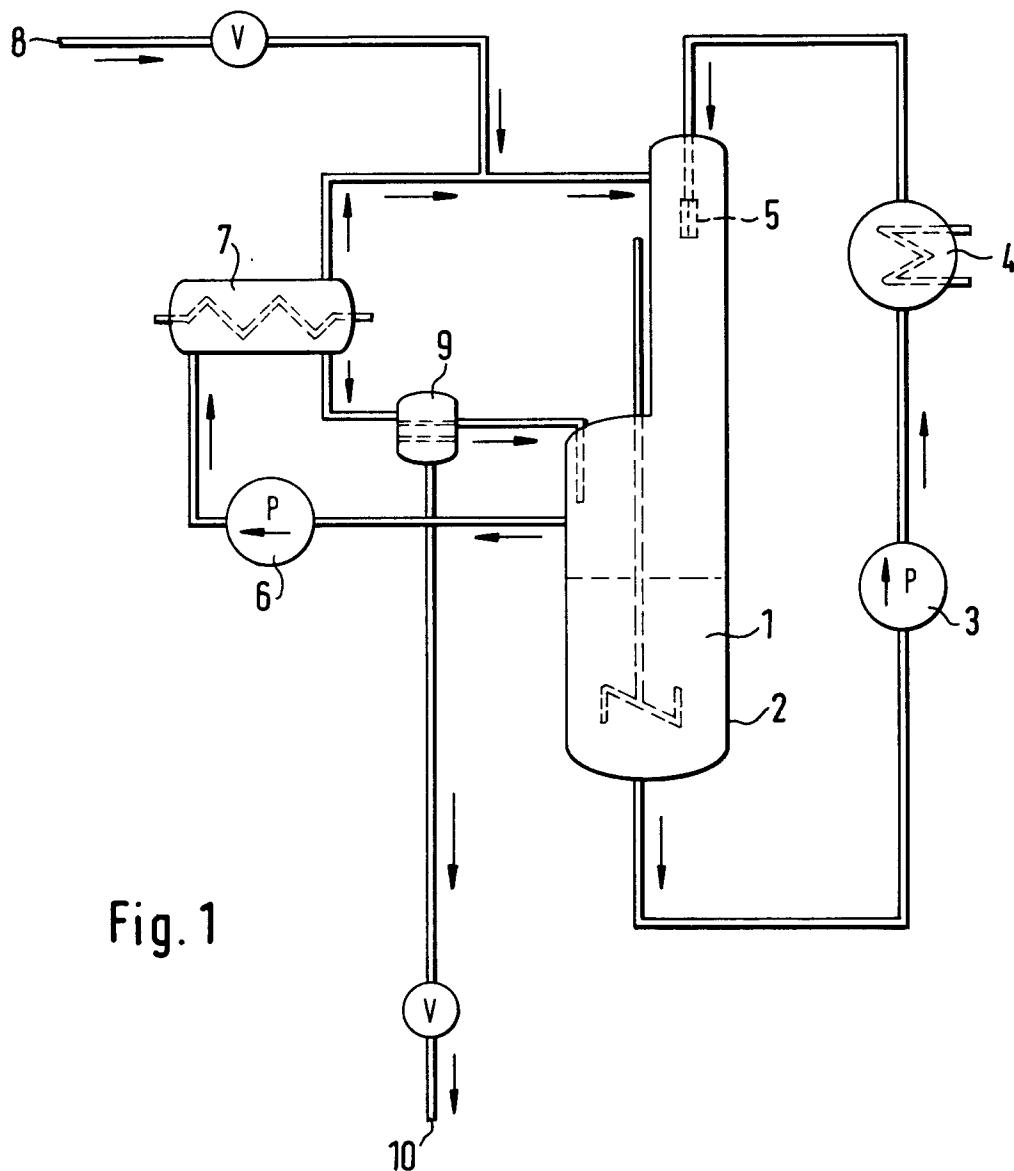


Fig. 1



Fig. 2

